Beiträge zur Kenntnis
der
Diphenylabkömmlinge.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
vorgelegt der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Freiburg in der Schweiz
von

Hans Friedländer
aus Bublitz i. P.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Berlin 1897.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)
Linienstrasse 158.

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Von allen Abkömmlingen des Diphenyls ist das Benzidin zweifellos der bekannteste und am leichtesten zugängliche. Die grosse Bedeutung, welche dasselbe besitzt, ist auf den Umstand zurückzuführen, dass es Azofarbstoffe liefert, welche Baumwolle in schwach alkalischem Bade ohne Mitwirkung einer Beize lebhaft zu färben vermögen. Die Beobachtung dieser Eigenschaft wurde zuerst im Jahre 1883 von P. Böttiger in Łódz gemacht; aber es währte lange, bis man ihr die gebührende Würdigung zu Teil werden liess; denn mit der erwähnten guten Eigenschaft, substantiv zu färben, verbindet der später „Congorot" genannte Tetrazofarbstoff aus Benzidin und Naphthionsäure die störende Eigenschaft, ausserordentlich säureempfindlich zu sein.

Der erfahrenste und bewährteste Farbentechniker jener Zeit Heinrich Caro in der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, welchem der Farbstoff zunächst zur Begutachtung vorgelegt wurde[1]), wies ihn als

[1]) Nach privater Mitteilung des Herrn Dr. Täuber.

unbrauchbar zurück mit dem Bemerken, der Farbstoff sei der reine Lackmus. Auch die beiden anderen grossen Teerfarbenfabriken, die Farbwerke in Höchst a. Main und die Farbenfabriken in Elberfeld verhielten sich ablehnend gegen die Böttigersche Erfindung.

Aber Böttiger liess sich nicht entmutigen, und wenn es auch zweifelhaft ist, dass Böttiger wirklich der erste war, welcher das „Congorot“ dargestellt, so muss man ihm doch uneingeschränkt das Verdienst zuerkennen, dass er mit grösster Zähigkeit die praktische Verwertung des Farbstoffs angestrebt und durch diese Bestrebungen eine ausgedehnte Industrie ins Leben gerufen hat.

Die Äusserung H. Caro's, das Congorot sei der reine Lackmus, war gewiss berechtigt; wenden wir doch das Congorot in der Alkalimetrie in ähnlicher Weise wie den Lackmusfarbstoff an; aber Caro mass der Säureempfindlichkeit des Farbstoffs eine zu grosse Bedeutung bei. Er zog den Umstand nicht genug in Betracht, dass ja das Congorot speziell für die vegetabilische Faser, für die Baumwolle, Anwendung finden sollte, und dass bei der gefärbten Baumwolle fast ausschliesslich die Einwirkung von Alkalien, nicht diejenige von Säuren zu berücksichtigen war. — In der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin fand Böttiger zuletzt einiges Entgegenkommen; hier war es, wo man den Farbstoff endlich versuchsweise herstellte

und unter dem Namen „Congorot“ in den Handel brachte.

Die einfache Art der Anwendung, verbunden mit dem feurig-roten Ton, verschaffte dem Farbstoff allmählich Eingang in den Färbereien, und bald mussten die Leute, die anfänglich so schwere Bedenken gegen die Neuerung geltend gemacht hatten, zu der Einsicht kommen, dass sie etwas Brauchbares, wenn nicht sogar etwas Gutes von den Händen gewiesen hatten. Diese Einsicht scheint zuerst bei den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Comp. in Elberfeld Platz gegriffen zu haben, denn von dieser Seite geschahen die ersten Einfälle in das Gebiet, das zuvor für so ganz unfruchtbar gegolten hatte.

Überhaupt fehlte es in der nächsten Zeit nicht an Bemühungen, neue substantive Baumwollfarbstoffe aufzufinden, und diese Bemühungen sind zum Teil von recht gutem Erfolge gekrönt worden. Nicht nur, dass es bald gelang, neben dem Congorot auch gelbe, violette und selbst blaue Farbstoffe darzustellen, welche der Faser gegenüber ein analoges Verhalten zeigten wie Congorot, es glückte sogar, auch rote Analoga dieses Farbstoffs darzustellen, welche die Säureempfindlichkeit des Congorots nicht mehr, oder doch in wesentlich vermindertem Maasse zeigten.

So kam es denn, dass das Benzidin, welches bis zum Jahre 1883 nur wenig Beachtung gefunden hatte, fortan die vielseitigste Bearbeitung

erfuhr, und wenn naturgemäss auch nur ein Teil der über Benzidin ausgeführten Arbeiten praktische Erfolge zeitigte, so ist doch auch den anderen Arbeiten ein gewisser Nutzen nicht abzuerkennen; lehrten sie uns doch manche neue Verbindung von hervorragendem theoretischen Interesse und manche Gesetzmässigkeit über den Einfluss der Stellung von Substituenten im Diphenyl auf seine Fähigkeit, substantive Baumwollfarbstoffe zu liefern, kennen.

Das Benzidin ist bereits im Jahre 1845 von Zinin[1]) entdeckt worden. Zinin erhielt es, indem er Azobenzol mit Schwefelwasserstoff reduzierte, das Reduktionsprodukt zum Zwecke der Reinigung aus alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure fällte und aus dem erhaltenen schwefelsauren Salz die Base durch Ammoniak in Freiheit setzte. Der hierbei stattfindende Vorgang, nämlich die durch Schwefelwasserstoff bewirkte Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an das Azobenzol unter Lösung der doppelten Bindung und die Umlagerung des so erhaltenen Hydrazobenzols unter dem Einfluss der Säure in das isomere Benzidin, fand erst im Jahre 1863 durch A. W. Hofmann[2]) seine Aufklärung.

Von den Derivaten des Benzidins wurden in der folgenden Zeit allerdings eine Anzahl darge-

---

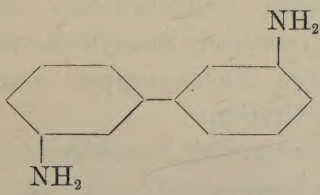
[1]) Journal prakt. Ch. 36, 93.

[2]) Jahresbericht von Kopp u. Will 1863, 424.

stellt, die indessen nur ein untergeordnetes Interesse besitzen. So erhielt Strakosch[1]) in der üblichen Weise die Diacetylverbindung, neben welcher, wie Schmidt und Schultz[2]) später feststellten, auch die Monacetylverbindung entsteht. Durch Nitrierung der Diacetverbindung wurde von Strakosch die Dinitroacetylverbindung[1]) und aus dieser durch Verseifung das o-Dinitrobenzidin

erhalten.

Letztere Verbindung hat erst später, nach der Entdeckung der substantiven Baumwollfarbstoffe, ein gewisses theoretisches Interesse gewonnen. Sie diente nämlich Brunner und Witt[3]) zur Darstellung des m-Dinitrodiphenyls, welches seinerseits durch Reduktion in das Isomere des Benzidins, das Diamidodiphenyl, von der Formel



übergeführt wurde.

---

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 5, 236.

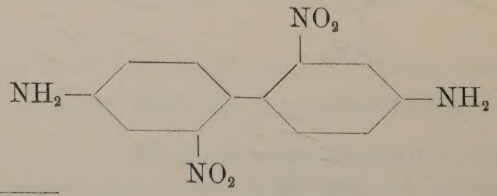
[2]) Liebigs Ann. 207, 332.

[3]) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 20, 1024.

Aus diesem Diamidodiphenyl können, wie die genannten Autoren feststellten, und was übrigens von vornherein zu erwarten war, ganz wie aus Benzidin Tetrazofarbstoffe dargestellt werden. Aber die Affinität der hier erhaltenen Farbstoffe zur Pflanzenfaser ist bei weitem geringer als die der isomeren Benzidinfarbstoffe, so dass ihnen, auch bei leichterer Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials, ein praktisches Interesse nicht zukommen würde.

Das o-Dinitrobenzidin wurde bei dieser Gelegenheit auch auf seine Fähigkeit, substantive Baumwollazofarbstoffe zu liefern, untersucht und es wurde festgestellt, dass durch den Eintritt der Nitrogruppen die Affinität der Farbstoffe zur Pflanzenfaser keine Verringerung erfahren hat.

Ein Isomeres des von Strakosch gewonnenen Dinitrobenzidins wurde sodann von Täuber[1]) durch direkte Nitrierung des Benzidins in konzentrierter Schwefelsäure erhalten und auf seine farbstoffgebenden Eigenschaften untersucht. Dabei ergab sich, dass dieses Dinitrobenzidin, in welchem die Nitrogruppen, auf beide Phenylreste verteilt, m-Stellungen zu den Amidogruppen einnehmen, dem also die Konstitution:

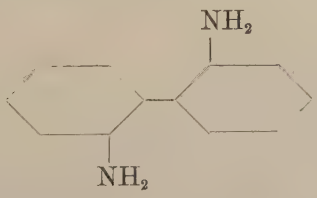


[1]) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 23, 794.

zukommt, Azofarbstoffe liefert, welche die ungebeizte Baumwolle nicht mehr färben. Die Nitrogruppen in m-Stellung üben also einen wesentlich anderen Einfluss aus, als die in o-Stellung befindlichen.

In der citierten Arbeit von Täuber wird auch ein m-Mononitrobenzidin beschrieben, welches bei der Nitrierung von Benzidin in konzentrierter Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpetersäure in glatter Weise erhalten wird. Die von dieser Nitrobase abgeleiteten Farbstoffe stehen bezüglich ihrer Affinität zur Pflanzenfaser in der Mitte zwischen den Benzidin- und den m-Dinitrobenzidinfarbstoffen.

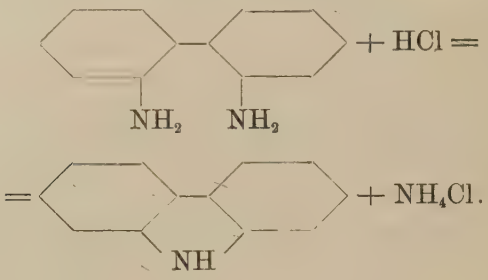
Aus dem Dinitrobenzidin wurde weiter das Orthodinitrodiphenyl und hieraus das Orthodiamidodiphenyl dargestellt. Diese Base stellt das dritte, vollkommen symmetrische Diamidodiphenyl dar und besitzt die Konstitution:



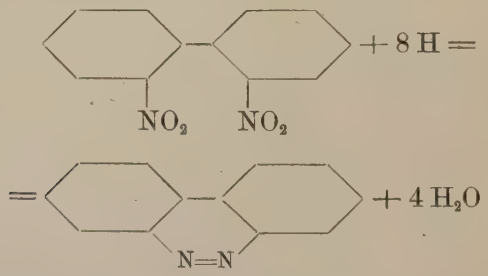
Die von ihr abgeleiteten Tetrazofarbstoffe zeigen gar keine Affinität zur Pflanzenfaser mehr.

Die Konstitution des Orthodiamidodiphenyls ergab sich zwar mit Sicherheit bereits aus seiner Bildungsweise; ganz scharf bewiesen wurde sie dann noch durch die Umwandlung der Base in

Carbazol[1]) beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck, wobei folgender Vorgang stattfindet:



Das o-Dinitrodiphenyl wurde dann auch zur direkten Synthese von ringförmigen Gebilden benutzt. Durch alkalische Reduktion der Dinitroverbindung erhielt Täuber[2]) das Diphenylenazon:



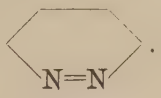
eine basische, schön krystallisierende Verbindung, die wie das isomere Phenazin, ein Chromogen ist. Das Diphenylenazon ist als eine ringförmig geschlossene Azoverbindung zu betrachten und steht

[1]) Täuber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, 197.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, 3081.

seiner Konstitution nach zum Phenazin in denselben Beziehungen wie das Phenanthren zum Anthracen.

Bei der Reduktion des Dinitrodiphenyls zum Diphenylenazon wurden auch zwei sauerstoffhaltige Zwischenprodukte beobachtet und isoliert und zwar ein Dioxyd und ein Monoxyd des Diphenylenazons. Das Monoxyd ist als das ringförmig geschlossene Azoxybenzol zu betrachten, während für das Dioxyd unter den gewöhnlichen Azoverbindungen ein Analoges nicht bekannt ist.

Das Diphenylenazon enthält als mittleren Kern den Pyridazinkern:

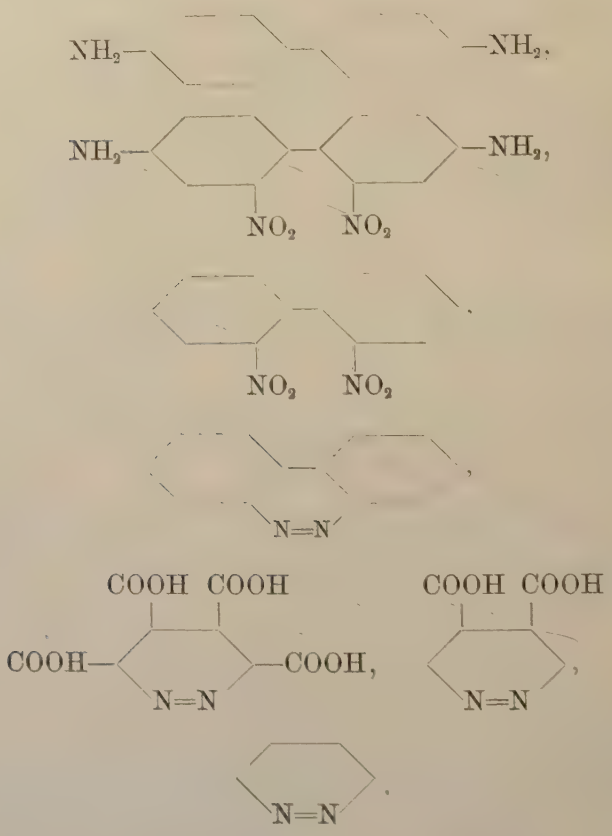


Es ist nun gelungen, aus dem Phenazon das Pyridazin[1]) darzustellen und zwar auf folgendem Wege:

Durch Oxydation des Phenazons mit Kaliumpermanganat wurden die beiden seitlichen, stickstofffreien Kerne zerstört und eine Pyridazintetracarbonsäure erhalten. Durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure auf dem Wasserbade wurden aus dieser Säure zunächst zwei Carboxylgruppen, durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck bis auf 200° auch die beiden andern Carboxylgruppen abgespalten und dabei das Pyridazin erhalten.

[1]) Täuber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28, 451.

Die Darstellung dieser Base vom Benzidin aus wird durch folgende Formelbilder anschaulich wiedergegeben:

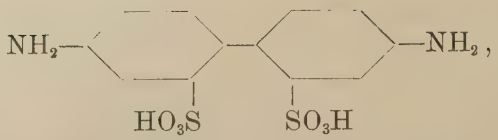


Die oben mitgeteilten Beobachtungen über den Einfluss der Stellung substituierender Gruppen im Molekül des Benzidins auf die Fähigkeit der davon abgeleiteten Azofarbstoffe, die Baumwolle ohne

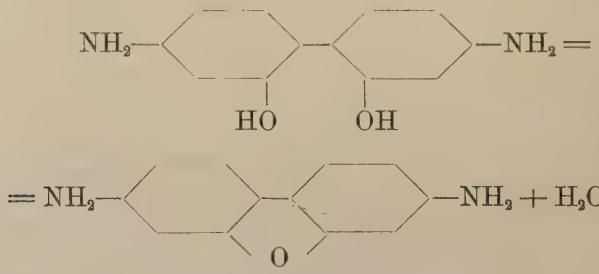
Beize zu färben, haben sich auch bei den anderen Substitutionsprodukten des Benzidins bestätigt. Deshalb haben verschiedene orthosubstituierte Benzidine Eingang in die Farbentechnik gefunden. Ich führe von diesen an: das Orthotolidin, das Ortho-Dianisidin, das Ortho-Diphenetidin, die Benzidinorthodisulfosäure.

Die metasubstituierten Benzidine dagegen liefern, wie oben bereits von dem m-Dinitrobenzidin angeführt wurde, keine substantiven Baumwollfarbstoffe mehr; dabei ist die Thatsache sehr bemerkenswert, dass die chemische Natur der substituierten Gruppen nur auf den Farbenton, nicht aber auf die Affinität der Farbstoffe zur vegetabilischen Faser irgend welchen Einfluss ausübt. Es ist in letzterer Hinsicht vollkommen gleichgültig, ob die Metastellungen zu den Amidogruppen von indifferenten Methylgruppen, oder von sauren Sulfogruppen, ob sie von Methoxylgruppen oder von Nitrogruppen eingenommen werden. Nur die Stellung der substituierenden Gruppen im Molekül des Benzidins ist ausschlaggebend dafür, ob die von substituierten Benzidinen abgeleiteten Tetrazofarbstoffe Affinität zur Baumwolle besitzen oder nicht.

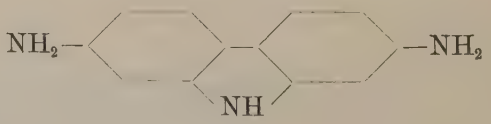
Wenn aber die metasubstituierenden Gruppen zu einer neuen Ringschliessung Anlass geben, so wird der störende Einfluss derselben wieder aufgehoben. Verschmilzt man z. B. die m-Disulfosäure des Benzidins,



die keine substantiven Baumwollfarbstoffe zu liefern imstande ist, mit Alkalien, so erhält man Diamidodiphenylenoxyd[1]), indem das intermediär entstehende m-Dioxybenzidin ein Mol. Wasser abspaltet:



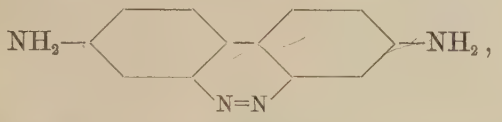
und diese Base, die man ja auch als ein zweifach metasubstituiertes Benzidin betrachten kann, besitzt wieder die Fähigkeit des nicht substituierten Benzidins, Azofarbstoffe zu bilden, welche die nicht gebeizte Baumwolle färben. Das Gleiche gilt von dem Diamidocarbazol[2]) der Konstitution:



[1]) D. R.-P. 48709.

[2]) Täuber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 3267.

und von dem Diamidodiphenylenazon[1]):



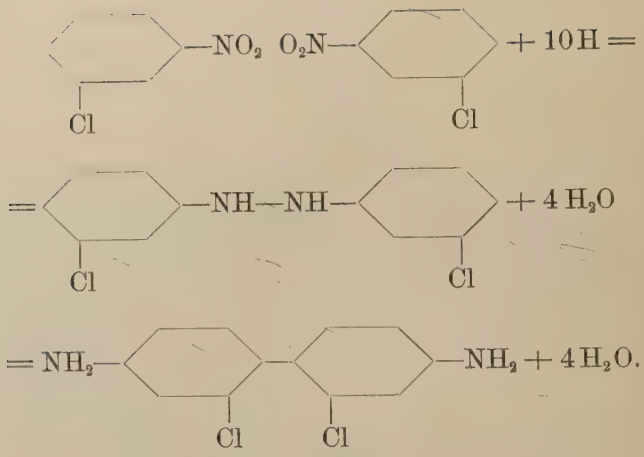
welche beide recht eigentlich als Metadisubstitutionsprodukte des Benzidins anzusehen sind.

Es liegen hier Verhältnisse vor, welche sehr geeignet sind, einen Beitrag zu den Theorieen des Färbeprozesses zu liefern. Wenn sie auch nicht zu positiven Schlüssen berechtigen, so sprechen sie doch gewiss recht überzeugend gegen die Ansicht, dass die Färbung der Baumwolle durch die sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe auf einen chemischen Vorgang zurückzuführen sei, weil eben die chemische Natur der Substituenten beim Benzidin hierbei ganz ohne Einfluss ist.

Ich bin bei meinen Untersuchungen über Diphenylderivate von dem von Laubenheimer[2]) entdeckten m-Dichlorbenzidin ausgegangen. Laubenheimer hat diese Base aus m-Chlornitrobenzol in analoger Weise dargestellt, wie das Benzidin aus dem Nitrobenzol erhalten worden ist, also durch alkalische Reduktion zu dem m-Dichlorhydrazobenzol und Umlagerung des letzteren in m-Dichlorbenzidin:

[1]) Täuber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, 3087.

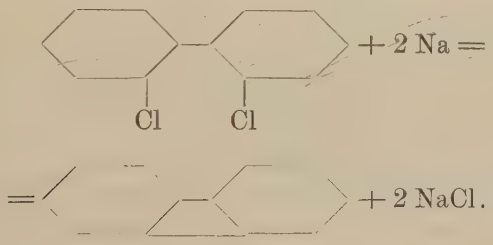
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 7, 1765.



Ich beabsichtigte zunächst, in dem m-Dichlorbenzidin, welches ja, wie alle zweifach m-substituierten Benzidine, nicht mehr imstande ist, substantive Baumwollazofarbstoffe zu liefern, auch die beiden noch freien in Metastellung zu den Amidogruppen befindlichen Wasserstoffatome zu substituieren, um zu entscheiden, ob hierdurch vielleicht der schädliche Einfluss der beiden ersten Substituenten wieder aufgehoben würde. Allein die beiden bezeichneten Wasserstoffatome erwiesen sich nicht mehr substitutionsfähig; ein Versuch, das m-Dichlorbenzidin in schwefelsaurer Lösung mit Kalisalpeter zu nitrieren, wie dies beim Benzidin leicht gelingt, schlug vollständig fehl.

Ich habe sodann die beiden Amidogruppen des m-Dichlorbenzidins durch Wasserstoff ersetzt. Diese Reaktion ging ziemlich leicht und glatt von statten,

und es wurde o-Dichlordiphenyl in guter Ausbeute und in schön krystallisierter Form erhalten. Die neue Verbindung schien ein geeignetes Ausgangsmaterial für das hypothetische Diphenylen zu sein. Man konnte vielleicht durch Einwirkung von metallischem Natrium oder Kalium den Ringschluss zum Diphenylen bewirken, nach der Gleichung:



Leider waren die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ohne den gewünschten Erfolg.

Ich habe daher eine Anzahl von Derivaten des o-Dichlordiphenyls dargestellt und bin dabei teils von dieser Verbindung, teils von dem m-Dichlorbenzidin direkt ausgegangen. Da sich die Chloratome des Dichlordiphenyls im allgemeinen wenig reaktionsfähig erwiesen, ja, da selbst das durch direkte Nitrierung aus dem Dichlordiphenyl erhaltene Tetranitroprodukt keineswegs eine so grosse Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Chlornitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) zeigte, wie sich eigentlich erwarten liess, so konnte die Untersuchung nicht in der ursprünglich beabsichtigten Richtung zu Ende geführt werden. Ich habe da-

her in zweiter Linie noch das o-Dianisidin in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen.

Das o-Dianisidin hat durch seine Eigenschaft, rein blaue Azofarbstoffe zu liefern, das Interesse der Techniker in besonderem Grade auf sich gelenkt. Aber in der wissenschaftlichen Litteratur finden sich fast gar keine Angaben über seine Eigenschaften und seine Abkömmlinge. Es erschien mir deshalb von Wert, die Verbindung einer Untersuchung zu unterziehen. In erster Linie wurden die Eigenschaften der Base selbst studiert und sodann einige Derivate dargestellt, welche sich im zweiten Teil der Arbeit beschrieben finden.

Experimenteller Teil.

I. Über o-Dichlordiphenyl und einige Derivate desselben.

Zur Darstellung des o-Dichlordiphenyls schien das m-Dichlorbenzidin das geeignetste Ausgangsmaterial zu sein. Zwar konnte man auch daran denken, vom o-Diamidodiphenyl auszugehen und die Amidogruppen dieser Base durch Chlor zu ersetzen; allein das o-Diamidodiphenyl ist schwer zu erhalten, während das m-Dichlorbenzidin leicht zugänglich ist; auch lässt es sich, wie der Versuch zeigte, recht bequem in o-Dichlordiphenyl umwandeln.

Zur Darstellung des m-Dichlorbenzidins verfuhr ich, wie folgt:

64 g m-Chlornitrobenzol wurden in 500 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst. Die in einem Kolben mit Luftkühler befindliche Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 18 g Ätznatron in circa 30 ccm Wasser versetzt. Nun wurde Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt und zwar gerade so rasch, dass die Lösung

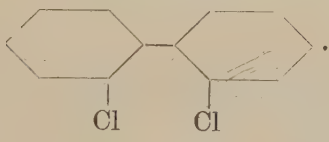
infolge der Reaktionswärme in stetem Sieden verblieb. Einer zu heftig werdenden Reaktion wurde durch kräftiges Schütteln und im äussersten Fall durch Abkühlung entgegengewirkt. Nachdem völlige Entfärbung eingetreten war, wozu 130 g Zinkstaub erforderlich waren, wurde die Lösung nochmals zum Sieden erhitzt und dann sofort filtriert. Durch Auskochen des Zinkrückstandes mit Alkohol wurde etwa zurückgebliebenes Dichlorhydrazobenzol noch in Lösung gebracht und nun sofort zur Umlagerung der Hydrazoverbindung (ohne vorherige Isolierung derselben) in den Diphenylabkömmling geschritten. Die Umlagerung der reinen Hydrazoverbindung vollzieht sich mit Hülfe von Salzsäure oder Schwefelsäure ganz glatt. Da aber die vom Zinkstaub filtrierte Lösung rasch eine gelbliche Farbe annimmt, infolge Bildung geringer Mengen von Dichlorazobenzol durch Luftzutritt, so wurde der zur Umlagerung benutzten Salzsäure eine kleine Menge von Zinnchlorür zugefügt. Die noch warme Lösung von Dichlorhydrazobenzol wurde daher mit einer Lösung von 15 g krystallisiertem Zinnchlorür in 200 ccm roher Salzsäure versetzt, unter Umschütteln einige Zeit gekocht und dann erkalten gelassen. Das in Krystallen ausgeschiedene salzsaure m-Dichlorbenzidin wurde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen.

Die Ausbeute betrug ungefähr 75% der Theorie.

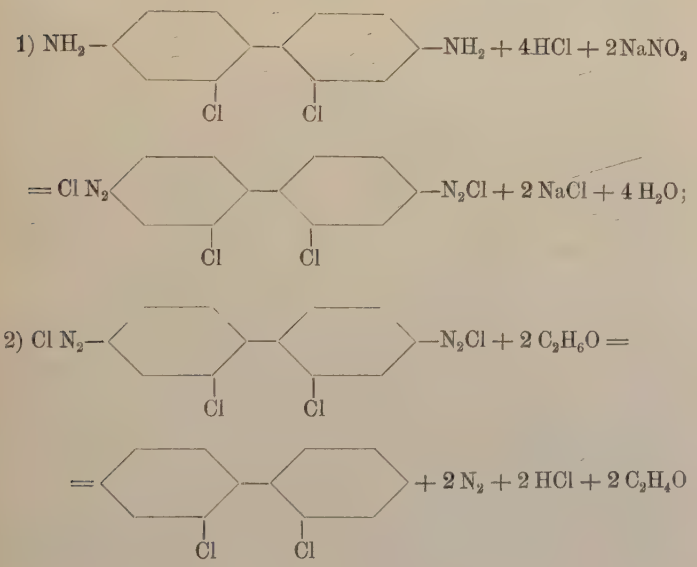
Durch Lösen des salzsauren Salzes in heissem

Wasser unter Zusatz einer kleinen Menge Salzsäure, Kochen der Lösung mit wenig Blutkohle, Filtrieren und Übersättigen des Filtrats mit Ammoniak wurde die Base in Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 167° gewonnen.

o-Dichlordiphenyl,



Den Ersatz der Amidogruppen in dem Dichlorbenzidin durch Wasserstoff nach den Gleichungen



führte ich folgendermaassen aus: 20 g Dichlorbenzidin wurden in einem Kolben von 2 l Inhalt in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Umschütteln mit einer Mischung von 40 ccm reiner Salzsäure und 60 ccm absolutem Alkohol versetzt, wodurch salzsaures Dichlorbenzidin in fein krystallinischem Zustande abgeschieden wurde. Dann wurde zu der mit Eiswasser gekühlten Masse unter Umschütteln 45 g einer 33 prozentigen Lösung von Äthylnitrit in absolutem Alkohol zugefügt, die Mischung zunächst noch $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur umgeschüttelt und endlich gleichfalls unter beständigem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Es erwies sich zweckmässig, den Kolben hierbei mit einem abwärts gerichteten Kühler zu verbinden, damit der bei der Reaktion entstandene Acetaldehyd mit einem Teile des verwendeten Alkohols abdestillierte. Die Reaktion trat bei dem Erwärmen der Masse ziemlich plötzlich ein, so dass nach verhältnismässig kurzer Zeit eine nahezu klare Lösung gewonnen wurde. Diese Lösung wurde mit wenig Blutkohle gekocht, filtriert und mit Wasser versetzt, wodurch das entstandene Dichlordiphenyl als bräunlich gefärbtes Öl abgeschieden wurde. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Flüssigkeit von dem abgesetzten dicken Öle abgetrennt und letzteres mit überhitztem Wasserdampf destilliert.

Die Destillation führte ich in der Weise aus, dass ich das rohe Dichlordiphenyl aus einem im

Ölbad erhitzten Kölbchen mittelst Wasserdampf übertrieb. Um ein vollständiges Trockenwerden des Kolbeninhalts zu vermeiden, wurde ein wenig Kalilauge zugefügt.

Bei einer Temperatur des Ölbades von 150° ging mit dem Wasser das o-Dichlordiphenyl in Tröpfchen über, die bereits im Kühler zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrten. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Verbindung rein erhalten.

Das o-Dichlordiphenyl krystallisiert in farblosen, rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 57,5°.

Zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet und ergab dann die auf die Formel $C_{12}H_8Cl_2$ berechnete Zusammensetzung.

Analyse:

I. 0,1723 g Substanz gaben 0,0582 g Wasser und 0,4088 g Kohlendioxyd.

II. 0,1743 g Substanz gaben 0,2229 g Chlorsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_2$
H 3,7%	3,6%
C 64,7%	64,8%
Cl 31,6%	31,5%

Das o-Dichlordiphenyl siedet fast ohne Zersetzung bei 292°. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform dagegen, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht löslich.

Herr Dr. A. Fock hatte die Güte, die schön ausgebildeten Krystalle zu messen, und machte darüber folgende Angaben:

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}8297 : 1 : 0{,}7459.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$ und $o\text{-}\{111\} P$.

Die glänzenden Krystalle zeigen Dimensionen bis zu 4 mm. Von den angegebenen Formen herrscht in der Regel die Pyramide $o\text{-}\{111\}$ vor, bisweilen tritt sie auch ganz allein auf.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 79^0\ 22'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 98^0\ 52'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	$= 71^0\ 47'$	$71^0\ 33'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$= 57^0\ 56'$	$58^0\ 2'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen ist = Basis $\{001\}$.

Erste Mittellinie Axe b.

Eine Platte nach $\{010\}$ liess die optischen Axen am Rande des Gesichtsfeldes erkennen, doch waren die Bilder für eine Messung zu undeutlich.“

Die Stellung der beiden Chloratome in dem o-Dichlordiphenyl liess die Verbindung geeignet erscheinen als Ausgangsmaterial für das hypothetische Diphenylen. Analog der Bildung von Diphenyl durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Brombenzol nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5Br + 2\,Na = C_6H_5 . C_6H_5 + 2\,NaBr$$

konnte es vielleicht gelingen, hier durch Herausnahme der beiden Chloratome mittelst Natrium oder Kalium das ringförmig geschlossene Diphenylen zu erhalten nach der Gleichung:

$$(C_6H_4Br)_2 + 2\,Na = (C_6H_4)_2 + 2\,NaBr.$$

Es wurde zur Erreichung dieses Zweckes eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die aber leider nicht das gewünschte Resultat hatten. Bei niedriger Temperatur bewirkte weder Natrium noch Kalium, auch nicht in feinstverteiltem Zustande, eine Veränderung des Dichlordiphenyls. Es wurde daher in geschlossenem Rohr operiert, und zwar wurde das in Benzol gelöste Dichlordiphenyl mit feinstverteiltem Kalium (erhalten durch kräftiges Schütteln des unter flüssigem Paraffin geschmolzenen Metalls bis zum Erkalten) erhitzt. Das Kalium bedeckte sich oberflächlich mit einer Schicht von Oxyd oder Chlorid, so dass selbst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt des Kaliums das Metall nicht wieder zusammenschmolz, sondern im Zustande feinster Verteilung verblieb.

Nach mannigfachen Versuchen glückte es endlich, ein völlig chlorfreies, aus Benzol krystallisierendes Reaktionsprodukt zu gewinnen, indessen war dieses Produkt nicht Diphenylen, sondern Diphenyl. Daneben war eine Quantität kohliger Substanz entstanden. Man hat also anzunehmen, dass ein Teil des Dichlordiphenyls zu Diphenyl reduziert worden ist unter völliger Zerstörung eines anderen

Teils derselben Substanz und Bildung von Kaliumchlorid, welches in der Reaktionsmasse gleichfalls in grosser Menge nachgewiesen wurde.

Die Versuche zur Darstellung des Diphenylen wurden hiernach aufgegeben.

o-Dichlortetranitrodiphenyl,

$[C_6 H_2 Cl (NO_2)_2]_2$.

Zur Darstellung einer Nitroverbindung aus dem o-Dichlordiphenyl wurde in folgender Weise verfahren:

4 g gut getrocknetes Dichlordiphenyl wurden allmählich in ein Gemisch von 12 g rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,48 bis 1,5) und 36 g konzentrierter Schwefelsäure so eingetragen, dass die Temperatur infolge der Reaktionswärme nicht über 80° stieg. Nachdem dann die Temperatur des Reaktionsgemisches von selbst gefallen war, wurde die Lösung noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, sodann abgekühlt und unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Dadurch schied sich ein gelber, krystallinischer Körper ab, welcher, am Rückflusskühler in siedendem Aceton gelöst, durch Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht wurde.

Die Substanz bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt oberhalb 300° liegt.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,1847 g Substanz gaben bei 16° und 760 mm Druck 21,8 ccm Stickstoff.

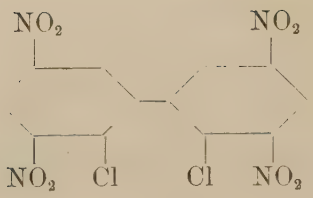
Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_4Cl_2N_4O_8$
N 13,7%	13,9%

Das Produkt ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform schwer löslich; leicht löst es sich in Aceton, weshalb sich dasselbe zur Krystallisation eignet.

Merkwürdigerweise erwies sich das o-Dichlortetranitrodiphenyl wenig reaktionsfähig gegen Amine. Der Versuch, ein Tetranitrodiamidodiphenyl, $[C_6H_2(NO_2)_2NH_2]_2$, durch Substitution der Chloratome durch den Rest des Ammoniaks zu gewinnen, missglückte. Selbst bei stundenlangem Erhitzen der Substanz mit 10 prozentigem alkoholischen Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 130° erhielt ich die gewünschte Substanz nicht, sondern ein braunrotes Produkt, welches nicht chlorfrei war.

Ebenso wurde durch Erhitzen des Dichlortetranitrodiphenyls mit Anilin auf 180° keine Umsetzung erreicht.

Wenn die Nitrierung des Dichlordiphenyls analog verläuft, wie die Nitrierung des Chlorbenzols — eine Annahme, die wohl einige Berechtigung besitzt —, so würde dem beschriebenen Tetranitrodichlordiphenyl die Konstitutionsformel



zukommen.

Das geschilderte indifferente Verhalten gegen primäre Amine im Verein mit später (S. 32) mitgeteilten Beobachtungen lassen allerdings einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme aufkommen.

o-Dichlortetracetyltetraamidodiphenyl.

$[C_6H_2Cl(NHC_2H_3O)_2]_2$.

Zur Reduktion der Nitroverbindung in die entsprechende Amidoverbindung versetzte ich 4 g Dichlortetranitrodiphenyl mit 60 ccm 20 prozentiger Salzsäure und 14 g Zinn und erwärmte die Mischung auf dem Wasserbade, bis sowohl das Zinn als auch die Nitroverbindung in Lösung gegangen war. Sodann wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Schwefelzinn abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Aus diesem Rückstand, welcher mit wenig Wasser aufgenommen worden war, wurde die Base durch Ammoniak gefällt, möglichst schnell abgesaugt und auf Thon getrocknet.

Wegen der Unbeständigkeit der Base misslangen Krystallisationsversuche aus Wasser, Äther, Benzol und anderen Lösungsmitteln. Deshalb

wurde direkt zur Darstellung der, wie vorauszusehen war, beständigen Acetylverbindung geschritten. Ich löste die Base in Eisessig, fügte zu der Lösung einige Tropfen Essigsäureanhydrid und kochte das Gemisch einige Stunden unter Rückfluss. Sodann wurde der Eisessig auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, filtriert, getrocknet und zur Krystallisation gebracht.

Wie bei der grossen Mehrzahl der Acetylverbindungen eignete sich auch hier Eisessig vorteilhaft als Krystallisationsmittel. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhielt ich ein Präparat von weisser Farbe, welches bei 235° schmolz.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

I. 0,1499 g Substanz lieferten bei 22° und 761 mm Barometerstand 16,4 ccm Stickstoff.

II. 0,1446 g Substanz lieferten 0,0918 g Chlorsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}Cl_2N_4O_4$.
N 12,40%	12,4%
Cl 15,68%	15,5%

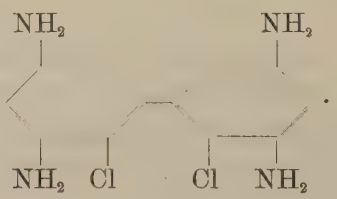
o - Dichlortetracetyltetraamidodiphenyl ist in Wasser auch in der Wärme unlöslich, ebenso in Chloroform und Petroläther. In heissem Alkohol und Benzol, sowie besonders in Eisessig ist es ziemlich leicht löslich.

Durch konzentrierte Salzsäure versuchte ich die Acetylgruppen abzuspalten und erhielt das salz-

saure Dichlortetraamidodiphenyl in kleinen, weissen Nadeln. Leider gestattete die geringe Menge meines Ausgangsmaterials es nicht, die Base in reinem Zustande in genügender Menge zu isolieren; ich musste mich daher mit einigen qualitativen Reaktionen abfinden.

Wider Erwarten gab die Lösung des salzsauren Dichlortetraamidodiphenyls weder Chrysoïdin- noch Vesuvin-Reaktion.

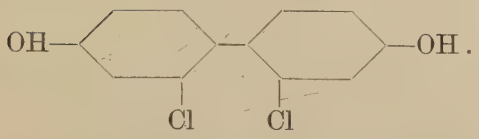
Meiner oben angedeuteten Ansicht über die Konstitution des Dichlortetranitrodiphenyls entsprechend, würde die vorliegende Base so konstituiert sein:



Bei dieser Konstitution aber war, wegen der Metastellung je zweier Amidogruppen zu einander, anzunehmen, dass die Base die erwähnten Reaktionen zeigen würde. Das Ausbleiben derselben lässt also die bezeichnete Konstitution zweifelhaft erscheinen. Immerhin aber könnten auch infolge der Substitution von vier Wasserstoffatomen in jedem der beiden Benzolkerne diese ihre Reaktionsfähigkeit eingebüsst haben, so dass die Base demnach möglicher Weise doch die angegebene Konstitution besitzt.

o-Dichlor-p-Dioxydiphenyl,

$[C_6H_3Cl.OH]_2$,



Um das o-Dichlordiphenol zu gewinnen, löste ich 4,7 g Dichlorbenzidin mit Hülfe von 8 ccm reiner Salzsäure in 300 g heissem Wasser und liess die Lösung erkalten. Alsdann diazotierte ich mit 3 g Natriumnitrit in der bekannten Weise unter Kühlung und kochte die erhaltene Lösung, bis der Stickstoff vertrieben war, wobei sich eine braune, amorphe Masse ausschied. Von dieser Ausscheidung wurde die heisse Flüssigkeit abfiltriert und der Rückstand noch einige Male mit Wasser gekocht. Die vereinigten Filtrate schieden, nachdem sie durch Kochen mit Blutkohle vollkommen entfärbt waren, beim Erkalten kleine, glänzende, weisse Nadeln ab. Dieselben erwiesen sich bei der Analyse als das gesuchte Dichlordiphenol.

Die Konstitution folgt aus der Bildung.

Die Ausbeute war ausserordentlich gering, da als Hauptumwandlungsprodukt der Tetrazoverbindung der erwähnte, braune, unlösliche Körper entstanden war. Die äussere Beschaffenheit des letzteren veranlasste, auf seine Untersuchung zu verzichten.

Der Schmelzpunkt des Dichlordiphenol liegt bei 149,5°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,1894 g Substanz lieferten 0,0575 g Wasser und 0,3951 g Kohlendioxyd.

II. 0,1602 g Substanz lieferten 0,1776 g Chlorsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_2O_2$
H 3,3%	3,1%
C 56,8%	56,4%
Cl 27,5%	27,7%

o-Dichlordiphenol ist in heissem Wasser, in Alkohol und Äther löslich. In Benzol und Chloroform ist es unlöslich.

Schon an dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass es mir gelungen ist, auch ein Isomeres des soeben beschriebenen Dichlordiphenols, nämlich das p-Dichlor-m-Dioxydiphenyl (S. 47) vom o-Dianisidin ausgehend, darzustellen.

Weitere Versuche zur Darstellung von Diphenylderivaten, bei denen das m-Dichlorbenzidin als Ausgangsmaterial diente, waren ohne Resultat. So versuchte ich beispielsweise vergeblich, das m-Dichlorbenzidin einseitig zu diazotieren nach der von E. Täuber[1]) für die einseitige Diazotierung des Benzidins angegebenen Methode.

Ebenso gelang es mir nicht, den Ersatz der

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 2627.

Amidogruppen durch Chlor nach der Sandmeyerschen Methode in befriedigender Weise durchzuführen. Geringe Mengen eines mit gespannten Wasserdämpfen flüchtigen Produkts wurden zwar erhalten, doch war die Ausbeute zu gering, um das unreine Rohprodukt von öliger Beschaffenheit in analysenreinen Zustand zu bringen.

II. Über das gewöhnliche o-Dianisidin.

Das gewöhnliche o-Dianisidin, welches in der Azofarbenfabrikation ausgedehnte Anwendung findet, und das durch alkalische Reduktion des o-Nitranisols gewonnen wird, besitzt gemäss dieser Bildungsweise die Konstitution:

Ich benützte für meine Untersuchungen ein in der Farbenfabrik „Nötzel, Istel & Co. in Griesheim a. M.“ dargestelltes technisches Produkt, das zwar bereits ziemlich rein war, aber für meine Zwecke noch einer weiteren Reinigung unterzogen werden musste. Ich verfuhr dabei in folgender Weise.

100 g Dianisidin wurden in einem Liter heissen Wassers unter Zusatz von 60 ccm Salzsäure gelöst, eine halbe Stunde lang mit Tierkohle gekocht und

nach dem Filtrieren mit 200 ccm roher Salzsäure versetzt. Das beim Erkalten abgeschiedene salzsaure Dianisidin wurde abgesaugt, in einem Liter heissen Wassers gelöst und die Lösung wieder mit Tierkohle gekocht. Das nun erhaltene wasserhelle Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt, wodurch die Dianisidinbase in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers abgeschieden wurde.

Die Base besass nach dem Trocknen bei mässiger Temperatur den Schmelzpunkt 137°, der auch durch Umkrystallisieren der Base aus Benzol nicht mehr erhöht wurde.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1758 g Substanz lieferten 0,1102 g Wasser und 0,4445 g Kohlendioxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_2$.
H	6,9%	6,5%
C	68,9%	68,8%

Das Dianisidin ist in Wasser schwer löslich, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. In Toluol löst es sich in der Wärme in geringen Mengen.

Sowohl die Base, als auch das salzsaure Salz üben auf die Schleimhäute der Nase eine Reizwirkung aus.

Die aus dem Dianisidin herstellbare Tetrazoverbindung besitzt im Gegensatz zu den meisten Diazo- und Tetrazo-Verbindungen eine grosse Be-

ständigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man ihre wässerige Lösung tage- und selbst wochenlang aufbewahren, ohne dass eine nennenswerte Zersetzung eintritt. Und selbst beim Kochen der Lösung entweicht der Stickstoff nur sehr langsam. Dabei entsteht eine braune, amorphe Substanz, die in Wasser und in Alkalien ganz unlöslich ist, während das dabei erwartete Diguajakol nicht beobachtet wurde.

Diacetyldianisidid,

$[C_6H_3O\,CH_3 . NH\,C_2H_3O]_2$,

5 g Dianisidin wurden mit 50 g Eisessig in einem mit langem Halse versehenen Kolben mehrere Stunden lang auf dem Sandbade gekocht und dann in etwa 100 g Wasser gegossen. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, in heissem Eisessig gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und filtriert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol resultierten weisse Krystalle, welche bei 233° bis 234° schmolzen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,1742 g Substanz liefern 0,1025 g Wasser und 0,4205 g Kohlendioxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4$
H	6,5%	6,1%
C	65,84%	65,85%

Das Diacetyldianisidid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser löst es sich nur schwer. In Alkohol, Essigsäure, Chloroform ist es leicht, in Äther und Benzol fast unlöslich.

o-Dinitrodiacetanisidin,
$[C_6H_2O\,CH_3 . NH\,C_2H_3O . NO_2]_2$.

Zur Nitrierung des Diacetyldianisidids wurden 10 g desselben in 100 g Salpetersäure (spezifisches Gewicht = 1,48) unter guter Kühlung allmählich eingetragen und das Gemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich die Nitroverbindung sofort krystallinisch abschied. Diese saugte ich rasch ab, wusch mit Wasser nach und krystallisierte schliesslich das Produkt aus Eisessig mehrere Male um.

Die so erhaltene Substanz bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 172°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

I. 0,1666 g Substanz lieferten bei 19° und 757 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff.

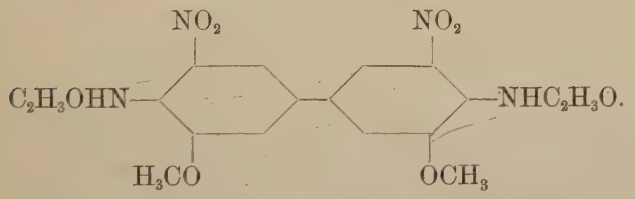
II. 0,1367 g Substanz lieferten bei 17° und 755 mm Barometerstand 16 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_8N_4$
1.	N 13,7%	13,39%
2.	N 13,5%	

Man ist zu der Annahme berechtigt, dass bei der Nitrierung des Diacetdianisidids in geringen Mengen auch das Monoderivat entsteht.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich durch Fällen mit Wasser einen Körper, welcher sich nach dem Umkrystallisieren durch seinen Schmelzpunkt als ein Gemenge erwies; doch ist es mir nicht gelungen, aus demselben die Mononitroverbindung analysenrein herzustellen.

Unter der Annahme, dass das Diacetdianisidin ein dem Diacetbenzidin analoges Verhalten zeigt, war von vornherein anzunehmen, dass dem Dinitrodiacetdianisidin nachfolgende Konstitution zukommt:

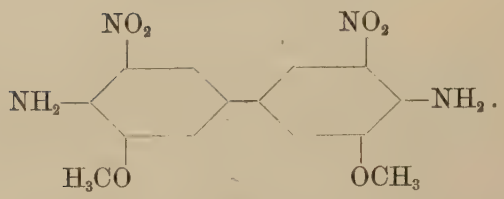


Dadurch, dass es mir gelungen ist, aus dem Tetraamidodianisol, welches an späterer Stelle (S. 41) beschrieben wird, durch Einwirkung auf o-Diketone zu einem Azin zu gelangen, ist ein Beweis für die Richtigkeit dieser Konstitutionsformel erbracht.

Das Dinitrodiacetanisidin ist in Wasser unlöslich; schwer löst es sich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, leicht dagegen in Essigsäure.

o-Dinitrodiamidodianisol,

$[C_6 H_2 NH_2 NO_2 OCH_3]_2$.



2,1 g Dinitrodiacetdianisidin wurden mit einer Lösung von 0,8 g Kaliumhydroxyd in 10 g Alkohol am Rückflusskühler unter Umschütteln so lange gekocht, bis die Verseifung beendigt war. Diese wurde an der völligen Lösung erkannt, da die freie Base im Gegensatz zur Acetylverbindung in Alkohol leicht löslich ist. Nunmehr wurde filtriert, und die Base mit Wasser gefällt. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol genügte, um das Dinitrodiamidoanisol vollständig analysenrein zu erhalten. Es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 156° schmilzt.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

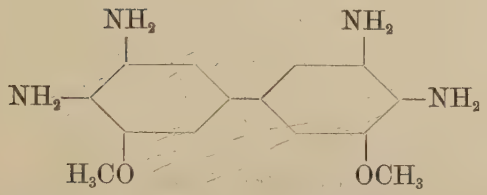
0,1549 g Substanz lieferten 0,0616 g Wasser und 0,2860 Kohlendioxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14} H_{14} N_4 O_6$
H	4,4%	4,18%
C	50,4%	50,3%

Dinitrodiamidodianisol ist in heissem Wasser wenig löslich; dagegen löst es sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Toluol.

Tetraamidodianisol,

$[C_6 H_2 OCH_3 (NH_2)_2]_2$,



2 g Dinitrodianisidin wurden mit 6 g Zinn und 20 g 20prozentiger Salzsäure reduziert, die so erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Auf Zusatz von Äther fiel das salzsaure Salz krystallinisch aus. Es zeigte jedoch eine so grosse Unbeständigkeit, dass ich von einer Analyse leider absehen musste. An eine nähere Untersuchung des Tetraamidodianisols war unter diesen Umständen erst recht nicht zu denken.

Mit Dioxyweinsäure reagiert das Tetraamidodianisol in saurer Lösung unter Bildung eines graugrünen Niederschlages; es zeigt mithin das Verhalten eines o-Diamins; denn alle o-Diamine mit primären Amidogrugpen reagieren mit Dioxyweinsäure unter Bildung von Chinoxalinkarbonsäuren, während die isomeren m- und p-Diamine in saurer Lösung mit Dioxyweinsäure nicht rea-

gieren. Wenn auch aus Mangel an Material das Kondensationsprodukt nicht zur Analyse gebracht werden konnte, so rechtfertigt das angegebene Verhalten der Base im Verein mit ihrer Bildungsweise doch die Annahme, dass ihr die durch die Formel bezeichnete Konstitution zukommt.

m-Dinitrodianisidin,
$[C_6H_2 NH_2 NO_2 OCH_3]_2$.

24,5 g Dianisidin wurden in 500 g reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung unter beständigem Rühren 20 g fein gepulvertes Kaliumnitrat in kleinen Portionen eingetragen. Dabei wurde für gute Kühlung gesorgt, so dass die Lösung die Temperatur von $+8^0$ nicht überstiegen hatte. Zur Beendigung der Reaktion waren $1^1/_2$ Stunden erforderlich. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann in Eiswasser gegossen und filtriert. Aus dem Filtrat fällte ich die Base mit Ammoniak und reinigte sie durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol. Sie bildet rotbraune Prismen, welche bei 221^0 schmelzen.

Analyse der bei 100^0 getrockneten Substanz.

0,1922 g Substanz lieferten 0,0812 Wasser und 0,355 g Kohlendioxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14} H_{14} N_4 O_6$
H	4,6%	4,18%
C	50,3%	50,3%

In heissem Wasser ist das m-Dinitrodianisidin nur wenig löslich, in kaltem Wasser, Benzol, Toluol und Petroläther ist es unlöslich. In Äther, Alkohol, Chloroform und Essigsäure ist es leicht löslich.

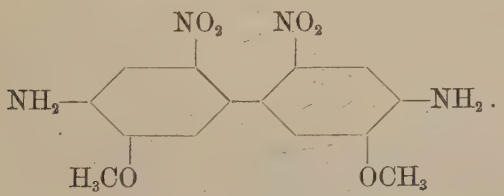
Das m-Dinitrodianisidin hat explosive Eigenschaften.

Herr Dr. A. Fock hatte auch diesmal die Güte, die schön ausgebildeten Krystalle zu messen, und macht darüber folgende Angaben:

„Rotbraune Prismen von stengeligfaserigem Gefüge, ohne Endflächen und bis zu 5 mm lang und $^1/_2$ mm dick.

Auslöschungsrichtungen des Lichts auf den Prismenflächen parallel und senkrecht zu den Kanten. Der Prismenwinkel wurde zu 75° 13′ bestimmt.“

Nach seiner Bildungsweise ist als ziemlich sicher anzunehmen, dass dem Dinitrodianisidin folgende Konstitutionsformel zukommt:



Denn einerseits findet der Eintritt der Nitrogruppen in den Kern primärer aromatischer Amine bei der hier befolgten Nitriermethode stets in Meta-Stellung zu der Amidogruppe statt, andererseits ist speziell für das analoge Benzidin und o-Tolidin

der Eintritt der Nitrogruppe in dieser Stelle bei der Nitrierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalisalpeter nachgewiesen.

Dianisol-Harnstoff,

$[C_6H_3\,NH\,CONH_2\,OCH_3]_2$.

3 g salzsaures Dianisidin wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g cyansaurem Kalium in 10 ccm Wasser vereinigt, wobei ein dicker weisser Niederschlag ausfiel. Die Mischung wurde alsdann im Wasserbade langsam angewärmt, eine Stunde lang im siedenden Wasser gehalten, nach dem Abkühlen mit wenig Salzsäure angesäuert und nochmals eine Stunde im Wasserbade erwärmt. Der weisse Niederschlag, welcher der gesuchte Harnstoff war, wurde abgesaugt und wiederholt mit destilliertem Wasser ausgewaschen.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr erlitt die Substanz bei 300° keine Veränderung.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,1848 g der Substanz lieferten 0,0908 Wasser und 0,3890 Kohlendioxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O_4$.
H	5,4%	5,4%
C	57,4%	58,1%

Dianisol-Harnstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und kann auch durch wiederholtes Auswaschen mit destilliertem Wasser nur annähernd rein gewonnen werden, was die Differenz in der Analyse rechtfertigen mag.

Zur Darstellung des Hydrazin aus o-Dianisidin wurden die beiden gebräuchlichen Methoden der Darstellung aromatischer Hydrazine versucht; aber weder die Methode von Emil Fischer, noch diejenige von Viktor Meyer und Lecco ergaben das Hydrazin in befriedigender Ausbeute. Da das erhaltene Produkt sich überdies als sehr zersetzlich erwies, so wurde auf seine Untersuchung verzichtet.

o-Dichlordianisol,

$[C_6H_3\,Cl\,OCH_3]_2$,

Der Ersatz der Amidogruppen durch Chlor geschah nach der Sandmeyerschen Reaktion, und zwar verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie dies für die Darstellung des o-Chlortoluols aus o-Toluidin[1]) angegeben ist.

5 g Kupferchlorid wurden mit 2,5 g Kupferspähnen, 20 ccm roher Salzsäure und 5 ccm Wasser

[1]) Erdmann, Liebigs Ann. 272, 145.

auf dem Sandbade bis zur Entfärbung gekocht. Ferner wurden 12,5 g Dianisidin mit 15 g Wasser und 15 g roher Salzsäure angerieben, mit 7 g Natriumnitrit diazotiert und mit der oben angegebenen Kupferlösung gemischt. Es trat eine starke Stickstoff-Entwicklung ein, wobei das rohe Dichlordianisol sich als harzige Masse ausschied. Nachdem letztere sich während 24 Stunden vollständig abgesetzt hatte, wurde die wässrige Lösung abgegossen und der harzige Rückstand sodann aus dem Ölbade mit Wasserdampf destilliert, in derselben Weise, wie dies früher bei dem o-Dichlordiphenyl beschrieben wurde. (S. 25.) Bei 200° ging mit den Wasserdämpfen ein weisser Körper über, welcher bereits im Kühlrohr erstarrte und aus heissem Alkohol in schneeweissen, krystallinischen Flocken vom Schmelzpunkt 128° gewonnen wurde.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

0,1755 g Substanz lieferten 0,0727 g Wasser und 0,3799 g Kohlendioxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14} H_{12} Cl_2 O_2$.
H	4,5%	4,2%
C	59,03%	59,3%

Dichlordianisol ist in Wasser unlöslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und Essigsäure löslich.

Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wurden die Methylgruppen abgespalten und das

p-Dichlor-m-Dioxydiphenyl erhalten, welches im Folgenden beschrieben wird.

p-Dichlor-m-Dioxydiphenyl.

$[C_6 H_3 Cl OH]_2$.

1 g Dichlordianisol wurde in einem Kolben, der einen Luftkühler trug, mit 10 g farbloser, rauchender Jodwasserstoffsäure versetzt und eine Stunde lang auf dem Drahtnetz gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser herausgespült, filtriert und der Rückstand durch Digerieren mit sehr verdünnter Natronlauge fast vollständig in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde noch mit wenig Blutkohle gekocht und, nachdem sie hierdurch entfärbt war, mit Salzsäure angesäuert.

Das Dioxychlordiphenyl wurde dabei direkt in analysenreinem Zustande, in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 117° erhalten.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz.

0,1799 g Substanz lieferten 0,0581 g Wasser und 0,3736 g Kohlendioxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12} H_8 Cl_2 O_2$.
H	3,5%	3,1%
C	56,6%	56,4%

Das Produkt ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther leicht löslich; schwerer löst es sich in Chloroform.

Das p-Dichlor-m-Dioxydiphenyl ist ein Isomeres des früher (S. 33) beschriebenen o-Dichlor-p-Dioxydiphenyls, welches ich aus dem Dichlorbenzidin erhielt.

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. E. Täuber im technologischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt worden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Täuber für seine Anregung stets bereitwillige und liebenswürdige Unterstützung, sowie dem Vorsteher des genannten Laboratoriums, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Wichelhaus, für das mir zugewandte Wohlwollen herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Hans Hugo Friedländer, zu Bublitz i. P. am 8. April 1867. Meine Eltern sind der Königliche Kreisphysikus Sanitätsrat Dr. Friedländer und Franziska Friedländer, zu Stolp i. P. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Nachdem ich die Gymnasien zu Lauenburg i. P., Neustadt i. Pr., Belgard i. P. besucht hatte, widmete ich mich vom Jahre 1885 an der Apothekerlaufbahn. Im Sommer 1891 bezog ich die Universität Berlin, ging 1892 an die technische Hochschule zu Karlsruhe und bestand dort 1893 mein Apotheker-Staatsexamen. Zur weiteren chemischen Ausbildung nahm ich an der Universität Berlin mein Studium nochmals auf und bestand am 20. März 1897 die mündliche Doktorprüfung an der Universität Freiburg i. d. Schweiz.

Ich hörte Vorlesungen, oder besuchte praktische Übungen bei den Herren Professoren: von Hofmann (†), Gabriel, Pinner, Engler, Klein, Lehmann, Dickhoff und Wichelhaus.